

# Request Form for Translation

U. S. Serial No.: 09/937,469

Requester's Name: Peter Szekely  
Phone No.: 308-2460

Fax No.:  
Office Location: CP 3 4013  
Art Unit/Org.: 1714  
Group Director: Stone

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 5/12/03  
Date Needed By: 6/26/03

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

## SPE Signature Required for RUSH:

### Document Identification (Select One):

\*\*Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form\*\*

1.  Patent Document No. 198 01 050  
Language German  
Country Code DE  
Publication Date 6/15/00

2.  Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

3.  Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

### Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: 5/13/03 (STIC Only)  
 Call for Pick-up Date: 6-3-03 (STIC Only)  
 Fax Back Date: 5/13/03 (STIC Only)

### STIC USE ONLY

#### Copy/Search

Processor: \_\_\_\_\_

Date assigned: \_\_\_\_\_

Date filled: \_\_\_\_\_

Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_

Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

PTO 2003-3386

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

To assist us in providing the  
most cost effective service,  
please answer these questions:

Will you accept an English  
Language Equivalent?

(Yes/No)

Will you accept an English  
abstract?

(Yes/No)

Would you like a consultation  
with a translator to review the  
document prior to having a  
complete written translation?

(Yes/No)

#### Translation

Date logged in: 5-13-03

PTO estimated words: 7965

Number of pages: 81

In-House Translation Available: \_\_\_\_\_

In-House: \_\_\_\_\_

Translator: \_\_\_\_\_

Assigned: \_\_\_\_\_

Returned: \_\_\_\_\_

Contractor: \_\_\_\_\_

Name: MC

Priority: E

Sent: 5-13-03

Returned: 6-3-03

PTO 03-3386

German Patent No. 198 01 050 A1

**POLYCARBONATE ABS MOLDING COMPOUNDS**

**Dr. Thomas Eckel et al.**

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MAY 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
 GERMAN PATENT OFFICE  
 PATENT NO. 198 01 050 A1  
 (Offenlegungsschrift)

Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 08 L	69/00
C 08 L	55/02
C 08 K	5/521
C 08 K	13/00
C 09 K	21/12
//C 08 L	25/06
	25/16
	33/20
	33/12
	35/00

Filing No.: 198 01 050.8

Filing Date: January 14, 1998

Publication Date: July 15, 1999

## POLYCARBONATE ABS MOLDING COMPOUNDS

[Polycarbonat-ABS-Formmassen]

Inventors: Dr. Thomas Eckel et al.

Applicant: Bayer AG

The following data are taken from documents submitted by the applicant.

Description

\*/2

Polycarbonate ABS molding compounds containing phosphorus compounds, which have an excellent mechanical level of properties, especially excellent notched impact strength, stress cracking behavior and thermal stability.

Metal salts of organic monophosphoric acid esters or diphosphoric acids are known. They are currently used as thermostabilizers and UV stabilizers in halogen-containing molding

---

\* Numbers in right margin indicate pagination of original text.

compounds like PVC (JP010 792 44, JP 540 915 53, JP 580 277 34) or in polyamides (JP 450 168 26 B4).

Polycarbonate ABS blends are a known class of substances for applications in the automobile sector and in the electrical/electronics field. Here the favorable combination of properties of high thermal stability and good mechanical values, for example in the notched impact viscosity or stress cracking behavior, have always proven to be advantageous. Nevertheless, if the notched impact strength or the stress cracking resistance is not sufficient for certain parts, the usual procedure is to increase the rubber content. However, this measure is always linked to a clear reduction of the thermal stability.

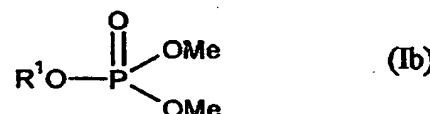
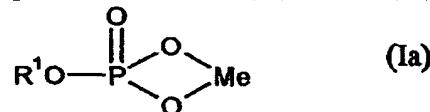
The object of this invention consists of thermoplastic molding compounds containing

A. 5-95, preferably 10-90, especially preferably 20-85 parts by weight, in particular 50-85 parts by weight polycarbonate and/or polyester-carbonate,

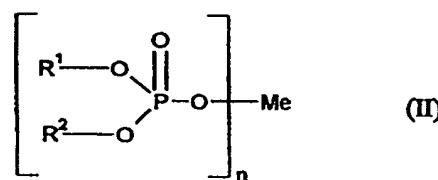
B. 0-50, preferably up to 30, especially preferably up to 25 parts by weight of a vinyl (co)polymer of one or at least two ethylenically unsaturated monomers,

C. 0.5-60, preferably 1-40, especially preferably 2-30 parts by weight of a graft polymer with a glass transition temperature <10°C that is obtainable by graft polymerization of at least 2 of the monomers chosen from chloroprene, butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)acrylic acids esters with 1-18 C atoms in the alcohol component, and

D. 0.5-20 parts by weight, preferably 1-18 parts by weight, especially preferably 2-15 parts by weight phosphorus compound of formula (Ia) and/or (Ib)



or formula (II)



in which

$R^1$  and  $R^2$ , independent of one another, mean optionally halogenated  $C_1$ - $C_{24}$  alkyl,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl in each case optionally substituted by halogen and/or  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{12}$  aralkyl,

or

$R^1$  and  $R^2$  in the case of formula (II) form an alkyl chain, preferably with up to 6, especially 2 or 3 carbon atoms,

Me stands for a metal chosen from the first to third main groups and the VIII, 1B and 2B side groups of the periodic system,

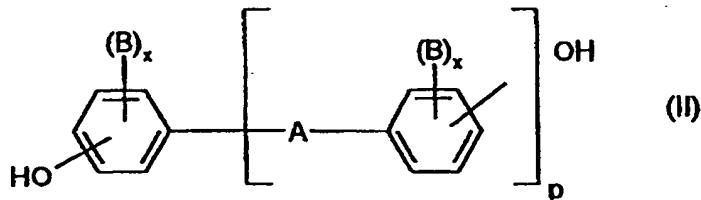
and n is determined by the valency of the metal ion.

### Component A

Aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates that are suitable in accordance with the invention for use as component A are known from the literature or can be produced by methods known from the literature (for preparation of aromatic polycarbonates see, for example: Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Interscience Publishers, 1964, and DE-AS [Auslegeschrift Patent Application] 1 495 626, DE-OS [Offenlegungsschrift Patent Application] 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; for preparation of aromatic polyester carbonates, see DE-OS 30 77 934).

The preparation of aromatic polycarbonates takes place, for example, by reacting diphenols with carbonyl acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, by the phase boundary method, optionally using chain termination agents, for example monophenols and optionally using trifunctional or more than trifunctional branching agents, for example triphenols or tetraphenols.

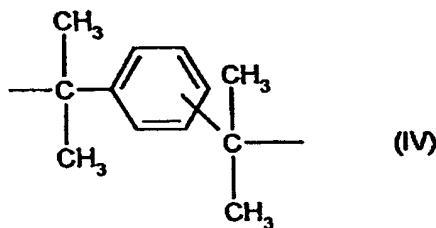
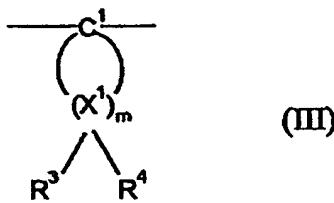
Diphenols for preparation of the aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates are preferably ones of formula (II)



where

A is a single bond,  $C_1$ - $C_5$  alkylene,  $C_2$ - $C_5$  alkylidene,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-,  $C_6$ - $C_{12}$  arylene, to which other aromatic rings that optionally contain heteroatoms can be condensed,

or a residue of formula (III) or (IV)



where

B in each case is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, preferably methyl, halogen, preferably chlorine and/or bromine,

x in each case independent of one another is 0, 1 or 2,

p is 1 or 0, and

R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are individually selectable for each X<sup>1</sup>, and independent of one another, can be hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

X<sup>1</sup> is carbon and

m is a whole number from 4-7, preferably 4 or 5, with the stipulation that R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are simultaneously alkyl on at least one atom X<sup>1</sup>.

Preferred diphenols are hydroquinone, resorcinol, dihydroxydiphenols, bis(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkanes, bis(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkanes, bis(hydroxyphenyl)ethers, bis(hydroxyphenyl)sulfoxides, bis(hydroxyphenyl)ketones, bis(hydroxyphenyl)sulfones and  $\alpha,\alpha$ -bis(hydroxyphenyl)diisopropylbenzenes as well as their derivatives that are chlorinated and/or brominated in the nucleus.

Especially preferred diphenols are 4,4'-dihydroxydiphenyl, bisphenol-A, 2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfide, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, and their di- and tetrabrominated or chlorinated derivatives such as 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane or 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Especially preferred is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A).

The diphenols can be used individually or as mixtures of any kind.

The diphenols are known from the literature or can be obtained by methods known from the literature.

Suitable chain termination agents for preparation of the thermoplastic aromatic polycarbonates are, for example, phenol, p-chlorophenol, p-tert-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, and also long-chain alkylphenol like 4-(1,3-tetramethylbutyl)phenol in accordance with DE-OS 28 42 005 or monoalkyphenol or dialkylphenols with a total of 8-20 C atoms in the alkyl substituents such as 3,5-di-tert-butylphenol, p-isooctylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol. The amount of chain termination agent used is generally between 0.5 mol% and 10 mol% with respect to the mol sum of the diphenols that are used.

The thermoplastic aromatic polycarbonates have average weight average molecular weights ( $M_w$ , measured for example by means of an ultracentrifuge or by light scattering measurement) from 10,000-200,000, preferably 20,000-80,000. /4

The thermoplastic aromatic polycarbonates can be branched in a known way, namely preferably through the incorporation of 0.05-2.0 mol%, with respect to the sum of the diphenols that are used, trifunctional or more than trifunctional compounds, for example ones with three or more phenolic groups.

Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable. For preparation of copolycarbonates in accordance with component A it is also possible to use 1-25 wt%, preferably 2.5-25 wt% (with respect to the total amount of diphenols that are used) polydiorganosiloxanes with hydroxyaryloxy end groups. These are known (see, for example, US Patent 3 419 634) or can be produced by methods known from the literature. The preparation of polydiorganosiloxane-containing copolycarbonates is described, for example, in DE-OS 33 34 782.

Besides the bisphenol A homopolycarbonates, preferred polycarbonates are the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, with respect to the mol sum of diphenols, other diphenols than the ones mentioned as preferred or especially preferred, in particular 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Aromatic dicarboxylic acid dihalides for preparation of aromatic polyester carbonates are, preferably, the diacid dichlorides of isophthalic acid, terephthalic acid, diphenyl ether 4,4'-dicarboxylic acid and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid.

Mixtures of the diacid dichlorides of isophthalic acid and terephthalic acid in a ratio between 1:20 and 20:1 are especially preferred.

In the preparation of polyester carbonates a carbonyl halide, preferably phosgene, is additionally used as bifunctional acid derivative.

Besides the monophenols that were already mentioned, their chlorocarbonyl esters as well as the acid chlorides of aromatic monocarboxylic acids, which can optionally be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl groups or halogen atoms, as well as aliphatic C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> monocarboxylic acid

chlorides are also possibilities as chain termination agents for the preparation of the aromatic polyester carbonates.

The amount of chain termination agents is in each case 0.1-10 mol% with respect to a mol of diphenols in the case of the phenolic chain termination agents and a mol of dicarboxylic acid dichlorides in the case of the monocarboxylic acid chloride chain termination agents.

The aromatic polyester carbonates can also contain incorporated aromatic hydroxycarboxylic acids.

The aromatic polyester carbonates can be both linear and branched in a known way (in this regard see also DE-OS 29 40 024 and DE-OS 30 07 934).

Branching agents that can be used are, for example, carboxylic acid chlorides that are trifunctional or more than trifunctional such as trimesic acid trichloride, cyanuric acid trichloride, 3,3'-4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid tetrachloride, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid tetrachloride or pyromellitic acid tetrachloride, in amounts from 0.01-1.0 mol% (with respect to dicarboxylic acid dichlorides that are used) or phenols that are trifunctional or more than trifunctional such as phloroglucine, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptene-2,4,4-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptane, 1,3,5-tri(4-hydroxyphenyl)benzene, 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)ethane, tri-(4-hydroxyphenyl)phenylmethane, 2,2-bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propane, 2,4-bis(4-hydroxyphenylisopropyl)phenol, tetra-(4-hydroxyphenyl)methane, 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propane, tetra-(4-[4-hydroxyphenylisopropyl]phenoxy)methane, 1,4-bis[4,4'-dihydroxytriphenyl)methyl]benzene, in amounts from 0.01-1.0 mol% with respect to the diphenols that are used. Phenolic branching agents can be used along with the diphenols, and acid chloride branching agents can be used together with the acid dichlorides.

The amount of carbonate structural units can vary in any way in the thermoplastic aromatic polyester carbonates. Preferably, the amount of carbonate groups is up to 100 mol%, especially up to 80 mol%, especially preferably up to 50 mol%, with respect to the sum of ester groups and carbonate groups. Both the ester and the carbonate fraction of the aromatic polyester carbonates can be present in the form of blocks or can be statistically distributed in the polycondensate.

The relative solution viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of the aromatic polyester carbonates lies in the range of 1.18-1.4, preferably 1.22-1.3 (measured on solutions of 0.5 g polyester carbonate in 100 mL methylene chloride solution at 250°C).

The thermoplastic aromatic polycarbonates and polyester carbonates can be used by themselves or in any mixtures.

## Component B

The thermoplastic polymer B, which is optionally present in the molding compounds in accordance with the invention, consists of (co)polymers of one or at least two ethylenically unsaturated monomers (vinyl monomers) such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, nucleus-substituted styrenes (for example substituted in the nucleus with halogen and/or alkyl), acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, N-substituted maleimides and (meth)acrylic acid esters with 1-18 C atoms in the alcohol component.

The (co)polymers in accordance with component B are resin-like, thermoplastic and rubber-free. The molding compound can also contain various (co)polymers B. Especially preferably, 2-25 parts by weight are added.

Preferred vinyl (co)polymers B are ones of at least one monomer from the series styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and/or nucleus-substituted styrene and/or methyl methacrylate (B.1) with at least one monomer from the series acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride and/or N-alkyl- and N-aryl-substituted malienimide (B.2).

The content of monomers B.1 in the (co)polymer is preferably 50-99, especially preferably 60-95 wt% of the monomers B.2, preferably 1-50, especially preferably 40-5 [sic] wt%.

Especially preferred copolymers B are ones of styrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate, of  $\alpha$ -methylstyrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate, or of styrene and  $\alpha$ -methylstyrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate.

The (co)polymers in accordance with component B are known and can be produced by radical polymerization, especially by emulsion, suspension, solution or bulk polymerization. The copolymers in accordance with the component preferably have molecular weights  $\bar{M}_w$  (weight average, determined by light scattering or sedimentation) between 15,000 and 200,000. /5

Copolymers B that are especially preferred in accordance with the invention are also statistically structured copolymers of styrene and maleic anhydride, which preferably can be prepared from the corresponding monomers by continuous bulk or solution polymerization with incomplete conversions.

The amounts of the two components of the statistically structured styrene-maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention can vary within a wide range. The preferred content of maleic anhydride is 5-25 wt%.

The polymers can also contain, instead of styrene, nucleus-substituted styrenes like p-methylenestyrene, 2,4-dimethylstyrene and other substituted styrenes like  $\alpha$ -methylstyrene.

The molecular weights (number average  $\bar{M}_n$ ) of the statistically structured styrene-maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention for

component B can vary over a wide range. The range from 60,000 to 200,000 is preferred. An intrinsic viscosity from 0.3-0.9 (measured in dimethylformamide at 25°C; see in this regard Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymer Analysis I [in German], Stuttgart, 1977, pp. 316 ff.) is preferred for these products.

### Component C

Component C in accordance with the invention consists of graft polymers which can also be contained in the molding compound as a mixture. These include graft copolymers with rubber-elastic properties, which are essentially obtainable from at least two of the following monomers: chloroprene, 1,3-butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)acrylic acid esters with 1-18 C atoms in the alcohol component; thus polymers as described, for example, Methods of Organic Chemistry [in German] (Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1961, pp. 393-406, and in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics," Appl. Science Publishers, London, 1977. Preferred polymers C are partially crosslinked and have gel contents over 20 wt%, preferably over 40 wt%, and especially over 60 wt%.

Preferred graft polymers C include graft polymers of:

C.1 5-95, preferably 30-80 parts by weight of a mixture of

C.1.1 50-99 parts by weight styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, styrenes ring substituted with halogen or methyl, methyl methacrylate or mixtures of these compounds and

C.1.2 1-50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds to C.2, 5-95, preferably 20-70 parts by weight polymer to a diene and/or alkyl acrylate base with a glass transition temperature under -10°C.

Preferred graft copolymers C are, for example, base C.2 like polybutadienes, butadiene/styrene copolymers and acrylate rubbers grafted, for example, with styrene and/or acrylonitrile and/or (meth)acrylic acid alkyl esters; i.e., copolymers of the kind described in DE-OS 16 94 173 (= US Patent 3 564 077); polybutadienes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes or polyisoprenes grafted with acrylic or methacrylic acid alkyl esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene and/or alkylstyrenes, as described, for example, in DE-OS 23 48 377 (= US Patent 3 919 353).

Especially preferred polymers C are, for example, ABS polymers, as described in DE-OS 20 35 390 (= US Patent 3 644 574) or in DE-OS 22 48 242 (= GB Patent 1 409 275).

Especially preferred graft polymers C are obtainable by the grafting reaction of

$\alpha$ . 10-70, preferably 15-50, especially 20-40 wt%, with respect to graft polymer C, of at least one (meth)acrylic acid ester or 10-70, preferably 15-30, especially 20-40 wt% of a mixture

of 10-50, preferably 20-35 wt%, with respect to the mixture, of acrylonitrile or (meth)acrylic acid esters and 50-90, preferably 65-80 wt%, with respect to the mixture, of styrene as grafting base C.1

$\beta$ . 30-90, preferably 50-85, especially 60-80 wt%, with respect to graft polymer C, of a butadiene polymer with at least 50 wt%, with respect to  $\beta$ , butadiene residues as grafting base C.2,

where preferably the gel fraction of grafting base  $\beta$  is at least 70 wt% (measured in toluene), the grafting degree G is 0.15-0.55, and the average particle diameter  $d_{50}$  of the graft polymer C.2 is 0.05-2  $\mu\text{m}$ , preferably 0.1-0.6  $\mu\text{m}$ .

(Meth)acrylic acid esters  $\alpha$  are esters of acrylic acid or methacrylic acid with monohydric alcohols with 1-18 C atoms. Especially preferred are methacrylic acid methyl, ethyl and propyl esters, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate and t-butyl methacrylate.

The grafting base  $\beta$  can contain, besides butadiene residues, up to 50 wt% with respect to  $\beta$  of residues of other ethylenically unsaturated monomers like styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1-4 C atoms in the alcohol component (like methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters and/or vinyl ethers. The preferred grafting base  $\beta$  consists of pure polybutadiene.

The grafting degree G indicates the weight ratio of graft monomers grafted to the grafting base and is dimensionless.

The average particle size  $d_{50}$  is the diameter above and below which 50% of the particles lie. It can be determined by means of ultracentrifuge measurement (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972) 782-796).

/6

Especially preferred polymers C are also, for example, graft polymers of  $\tau$ . 20-90 wt%, with respect to component C, acrylate rubber with a glass transition temperature  $<-20^\circ\text{C}$  as grafting base C.2 and

$\delta$ . 10-80 wt%, with respect to component C, of at least one polymerizable, ethylenically unsaturated monomer as grafting base C.1.

The acrylate rubbers  $\tau$  of the polymers C are preferably polymers of acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40 wt%, with respect to  $\tau$ , of other polymerizable, ethylenically unsaturated monomers. Among the preferred polymerizable acrylic acid esters are C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl esters; haloalkyl esters, preferably halo-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters like chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers.

For crosslinking, monomers with more than one polymerizable double bond can be copolymerized. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids with 3-8 C atoms and unsaturated monohydric alcohols with 3-12 C atoms

or saturated polyols with 2-4 OH groups and 2-20 C atoms such as ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds such as trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds like di- and trivinylbenzenes; also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethyl acrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds that have at least three ethylenically unsaturated groups.

Especially preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzenes.

The amount of the crosslinking monomers is preferably 0.02-5, especially 0.05-2 wt%, with respect to the grafting base  $\tau$ .

In the case of cyclic crosslinking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups it is advantageous to limit the amount to under 1 wt% of the grafting base  $\tau$ .

Preferred "other" polymerizable, ethylenically unsaturated monomers that can possibly serve for production of the grafting base, besides the acrylic acid esters, are for example acrylonitrile, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, acrylamides, vinyl C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Preferred acrylate rubbers as grafting base  $\tau$  are emulsion polymers that have a content of at least 60 wt%.

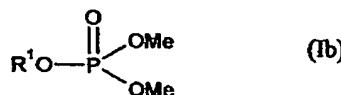
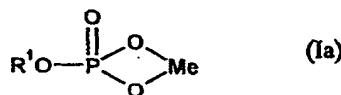
Other suitable grafting bases in accordance with C.2 are silicone rubbers with grafting-active sites, as described in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 and DE-OS 36 31 539.

The gel content of the grafting base C.2 is determined at 25°C in dimethylformamide (M. Hoffmann H. Krömer, R. Kuhn, Polymer Analysis I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

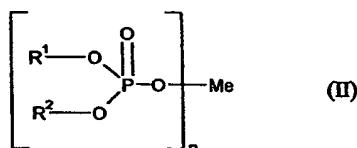
The graft polymers C can be produced by known methods such as bulk, suspension, emulsion or bulk-suspension methods. Ascorbic acid and hydroperoxides such as cumene hydroperoxide, for example, can be used as catalysts.

#### Component D

The molding compounds in accordance with the invention contain as phosphorus compounds metal compounds of monoesters of phosphoric acid of formulas (Ia) and (Ib),



or metal compounds of diesters of phosphoric acid in accordance with formula (II)



in which  $\text{R}'$  and  $\text{R}^2$ , Me and n have the meanings given above. /7

$\text{R}'$  and  $\text{R}^2$  independent of one another preferably stand for optionally halogenated (preferably by chlorine and/or bromine)  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ , especially  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  alkyl, cyclopentyl optionally substituted by halogen (preferably chlorine and/or bromine) and/or  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , especially  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alkyl, especially methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, substituted cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, naphthyl, phenyl  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alkyl (like benzyl).

$\text{R}'$  and  $\text{R}^2$  independent of one another especially preferably stand for cresyl, phenyl, xlenyl, propylphenyl or butylphenyl and the corresponding brominated and chlorinated derivatives of these.

Suitable metals are the first to third main groups and the side groups (VIII), IB and IIB of the (Mendeleev) periodic system, preferably metals from the second and third main groups and the II side group.

Especially preferred are the compounds of metals Mg, Ca, Ba, Bor, Al and Zn.

Methods known from the literature are suitable for preparation of the metal compounds of the phosphoric acid esters in accordance with the invention, for example the transesterification methods starting from triesters of phosphoric acid or the acid halide methods starting from phosphoryl chloride (EP-A 0 801 116, J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, No. 1, pp. 24-31).

Preferably, in the preparation of the phosphoric acid esters in accordance with the invention the inorganic reactants are in very finely divided form. The average particle diameters are  $\leq 1 \mu\text{m}$ , preferably  $\leq 200 \text{ nm}$ .

The average particle diameters of the phosphoric acid esters in accordance with the invention are  $< 10 \mu\text{m}$ , preferably  $< 1 \mu\text{m}$ , especially preferably  $< 300 \text{ nm}$ .

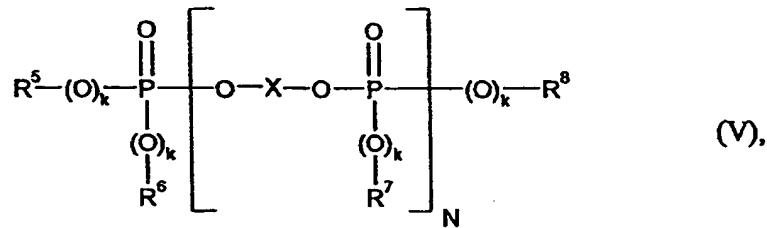
The thermoplastic molding compounds can additionally contain inorganic reinforcing materials like glass fibers, optionally chopped or ground, glass pearls, glass beads, lamellar reinforcing materials like kaolin, talc, mica, carbon fibers or their mixtures. Chopped or ground glass fibers are preferably used as reinforcing materials, preferably with a length from 1-10 mm

and a diameter >20  $\mu\text{m}$ , in an amount from 1-40 parts by weight; preferably, the glass fibers have been surface treated.

The molding compounds in accordance with the invention can generally contain 0.01-20 wt% flame retardants, with respect to the total molding compound. Examples of flame retardants are organic halogen compounds like decabromobisphenol ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds like ammonium bromide, nitrogen compounds like melamine, melamine formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds like Mg, Al hydroxide, inorganic compounds like aluminum oxides, titanium dioxides, antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, tin borate, ammonium borate, barium metaborate and tin oxide as well as siloxane compounds.

Furthermore, phosphorus compounds, as described in EP-A 363 608, EP-A 345 522 or EP-A 640 655, can be used as flame retardant compounds.

Such phosphorus compounds are, for example, phosphorus compounds of formula (V)



in which

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$ , independent of one another, each means optionally halogenated  $C_1$ - $C_8$  alkyl,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl optionally substituted by alkyl, preferably  $C_1$ - $C_4$  alkyl, and/or halogen, preferably chlorine or bromine,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{12}$  aralkyl.

Preferably, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> independent of one another stand for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, phenyl, naphthyl or phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl. The aromatic groups R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> can in turn be substituted with halogen and/or alkyl groups, preferably chlorine, bromine and/or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl. Especially preferred aryl residues are cresyl, phenyl, xlenyl, propylphenyl or butylphenyl and the corresponding brominated and chlorinated derivatives of these.

X in formula (V) means a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6-30 C atoms. This residue derives from diphenyls such as diphenylphenol, bisphenol A, resorcinol or hydroquinone or their chlorinated or brominated derivatives.

$k$  in formula (V) can, independent of one another, be 0 or 1, and preferably  $n$  is equal to 1.

N stands for values from 0-30, preferably for 0 or an average value of 0.3-20, especially preferably 0.5-10, in particular 0.5-6.

Mixtures of phosphorus compounds of formula (V) preferably contain 10-90 wt%, preferably 12-40 wt%, of at least one monophosphorus compound of formula (V) and at least one oligomer phosphorus compound or a mixture of oligomer phosphorus compounds in amounts from 10-90 wt%, preferably 60-88 wt%, with respect to the total amount of phosphorus compounds.

Monophosphorus compounds of formula (V) are in particular tributyl phosphate, tris(2-chloroethyl)phosphate, tris(2,3-dibromopropyl)phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenyl cresyl phosphate, diphenyl octyl phosphate, diphenyl-2-ethyl cresyl phosphate, tri(isopropylphenyl)phosphate, halo-substituted aryl phosphates, methyl phosphonic acid dimethyl ester, methyl phosphenic acid diphenyl ester, phenyl phosphonic acid diethyl ester, triphenyl phosphinic oxide or tricresyl phosphinic oxide.

The mixtures of monomer and oligomer phosphorus compounds of formula (V) have average N values from 0.3-20, preferably 0.5-10, especially 0.5-6.

The phosphorus compounds in accordance with the formula (V) are known (see, for example, EP-A 363 608, EP-A 640 655, EP-A 542 522) or can be prepared by known methods in an analogous way (for example, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [in German], Vol. 18, pp. 301 ff., 1979; Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry [in German], Vol. 12/1, p. 43; Beilstein, Vol. 6, p. 177).

Furthermore, the thermoplastic molding compounds in accordance with the invention can contain very finely divided inorganic compounds, which have a favorable effect on the flame retardant properties of the molding compounds in accordance with the invention. These inorganic compounds include compounds of one or more metals of the 1st through 5th main groups and the 1st through 8th side groups of the periodic system, preferably the 2nd to 5th main group and the 4th through 8th side groups, especially preferably the 3rd to 5th main group and the 4th to 8th side groups, with the elements oxygen, sulfur, boron, phosphorus, carbon, nitrogen, hydrogen and/or silicon.

Preferred compounds are, for example, oxides, hydroxides, water-containing oxides, sulfates, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, phosphates, hydrides, phosphites or phosphonates.

Preferred very finely divided inorganic compounds are, for example, TiN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>WC, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH), ZrO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, iron oxides, NaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, vanadium oxide, zinc borate, silicates like Al silicates, Mg silicates, one-, two-, three-dimensional silicates, mixtures and doped compounds are likewise usable. In addition, these nanoscale particles can be surface-modified with organic molecules in order to achieve better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces can be produced in this way.

The average particle diameters are less than 200 nm, preferably less than 150 nm, especially 1-100 nm.

Particle size and particle diameter always mean the average particle diameter  $d_{50}$  measured by ultracentrifuge measurements in accordance with W. Scholtan et al., Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), pp. 782-796.

The inorganic compounds can be in the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can also be obtained from dispersions, sols or suspensions by precipitation.

The powders can be incorporated into the thermoplastic plastics in the usual way, for example by direct kneading or extrusion of the components of the molding compound and the very finely divided inorganic powders. Preferred methods are the preparation of a master batch, for example in flame retardant additives, other additives, monomers, solvents, in component A or the coprecipitation of dispersions of components B or C with dispersions, suspensions, pastes or sols of the very finely divided inorganic materials.

The molding compounds in accordance with the invention can additionally contain conventional additives such as lubricants or mold release agents, nucleation agents, antistatics, stabilizers, fillers and reinforcers as well as dyes and pigments.

In addition, fluorinated polyolefins can be added. The fluorinated polyolefins are high molecular and have glass transition temperatures over -30°C, as a rule over 100°C, fluorine contents that are preferably from 65-76, especially from 70-76 wt%, average particle diameters  $d_{50}$  from 0.05-1000, preferably 0.08-20  $\mu\text{m}$ , in general the fluorinated polyolefins E have a density from 1.2-2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Preferred fluorinated polyolefins are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers," by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484-494; "Fluoropolymers," by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, pp. 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia," 1970-1971, Volume 47, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia," 1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, pp. 27, 28 and 472, and US Patent Nos. 3 671 487, 3 723 373 and 3 838 092).

They can be prepared by known methods, for example by polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a free radical producing catalyst, for example sodium, potassium or ammonium peroxydisulfate at pressures from 7-71  $\text{kg}/\text{cm}^2$  and at temperatures from 0-200°C, preferably at temperatures of 20-100°C. (For more details see, for example, US Patent 2 393 967). In each case according to the form of use, the density of these

materials can lie between 1.2 and 2.3 g/cm<sup>3</sup> and the average particle size between 0.05 and 1000 nm.

Fluorinated polyolefins that are preferred in accordance with the invention are tetrafluoroethylene polymers and they have average particle diameters from 0.05-20 µm, preferably 0.08-10 µm, and a density from 1.2-1.9 g/cm<sup>3</sup>. They are preferably used in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers with emulsions of the graft polymers C.

Suitable fluorinated polyolefins that can be used in powder form are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters from 100-1000 µm and densities from 2.0-2.3 g/cm<sup>3</sup>.

To produce a coagulated mixture of C and the fluorinated polyolefin one first mixes an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer C with average latex particle diameter of 0.05-2 µm, especially 0.1-0.6 µm, with a finely divided emulsion of a fluorinated polyolefin in water with average particle diameters of 0.05-20 µm, especially 0.08-10 µm; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solids contents from 30-70 wt%, especially 50-60 wt%.

The aqueous emulsion of the graft polymer C has solids contents from 25-60 wt%, preferably 30-45 wt%, especially 30-35 wt%.

The information concerning amounts in the description of component C does not include the fraction of the graft polymer in the coagulated mixture of graft polymer and fluorinated polyolefins.

In the emulsion mixture the weight ratio of graft polymer C to fluorinated polyolefin is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is coagulated in a known way, for example by spray drying, freeze drying or coagulation by means of the addition of inorganic or organic salts, acids, bases, or organic water-miscible solvents like alcohols, ketones, preferably at temperatures from 20-150°C, especially 50-100°C. If necessary, drying can be carried out at 50-200°C, preferably 70-100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are commercial products and are sold, for example, by the DuPont company as Teflon® R 30 N.

The molding compounds in accordance with the invention are prepared by mixing the relevant components in a known way and melt compounding and melt extruding them at temperatures of 200°C-300°C in conventional machines such as internal kneaders, extruders and twin screw extruders, where the fluorinated polyolefin is preferably used in the form of the coagulated mixture mentioned above.

The mixing of the individual components can take place in a known way both in succession as well as simultaneously, namely at about 20°C (room temperature) as well as at higher temperature.

The molding compounds of this invention can be used to produce molded articles by injection molding. Examples of molded articles that can be produced are: housing parts of any kind, for example, for household appliances like juice presses, coffee makers, mixers, for office machinery like monitors, computers, printers, cameras or roofing panels for the building sector and parts for the automobile sector. In addition, they can be used in the field of electrotechnology, since they have very good electrical properties.

Another form of further processing is the manufacture of molded articles by deep drawing from previously prepared panels or films.

Another object of the invention therefore is also the use of the molding compounds in accordance with the invention to produce molded articles of any kind, preferably of the kind mentioned above, as well as the molded articles made from the molding compounds in accordance with the invention.

## Examples

### Component A (PC)

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.252, measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 mL.

### Component B (SAN)

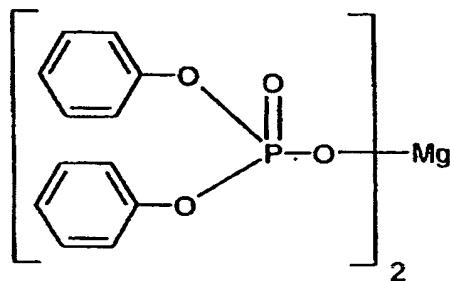
Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile ratio of 72:28 and an intrinsic viscosity of 0.55 dL/g (measured in dimethylformamide at 20°C).

### Component C (ABS)

Graft polymer of 45 parts by weight of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a 72:28 ratio grafted onto 55 parts by weight particulate crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter  $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ ) prepared by emulsion polymerization.

### Component D

#### Magnesium diphenyl phosphate



## PTFE

Tetrafluoroethylene polymer as a coagulated mixture of an SAN graft polymer emulsion as in the above component in water and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The weight ratio of graft polymer to tetrafluoroethylene polymer in the mixture is 90 wt% to 10 wt%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt%, the average particle diameter lies between 0.05 and 0.5  $\mu\text{m}$ . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt% and an average latex particle diameter of  $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ .

The emulsion of the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N, DuPont) is mixed with the emulsion of the graft polymer and stabilized with 1.8 wt% phenolic antioxidants (with respect to the polymer solids). At 85 to -95°C [sic] the mixture is coagulated with an aqueous solution of  $\text{MgSO}_4$  (bitter salts) and acetic acid at pH 4-5, filtered, washed until practically free of electrolytes, and then the primary amount of water is removed by centrifuging, after which it is dried to a powder at 100°C. This powder can then be compounded with the other components in the described machines.

## Preparation and testing of the molding compounds in accordance with the invention

/10

Mixing of the components with the usual processing aids takes place on a 3-L internal kneader. The molded article is produced on an Arburg 270E injection molding machine at 260°C.

Determination of the notched impact viscosity is done by the ISO 180 1A method on rods measuring  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  at room temperature.

Determination of the Vicat B softening point takes place in accordance with DIN 53 460 on rods measuring  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ .

The stress cracking behavior is tested on rods measuring  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$  at a mass temperature of 260°C. A mixture of 60 vol% toluene and 40 vol% isopropanol is used as test medium. The test pieces are pretensioned by means of an arc template (pretensioning 2.4 0/0) and stored in the test medium at room temperature. The stress cracking behavior is evaluated via the crack formation or fracturing in dependence on the exposure time in the test medium.

Table 1. Composition and results (data in parts by weight)

Beispiel ①	1	2
② Komponente		
A	67,0	67,0
B	10,0	10,0
C	7,5	7,5
PTFE koaguliert ③	3,5	3,5
D	10,0	12,0
 a <sub>k</sub> Izod 260°C/RT (kJ/m <sup>2</sup> )	68z	73z
Vicat B 120 (°C)	128	133
ESC-Screening: 10 min/2,4 %	④ ohne Befund	

Key:

- 1 Example
- 2 Component
- 3 PTFE, coagulated
- 4 No finding

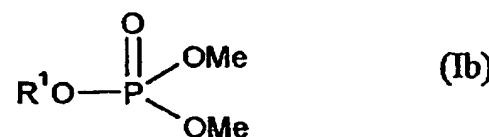
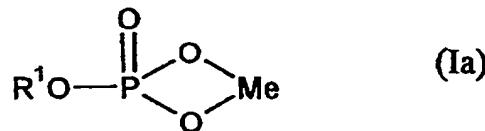
#### Claims

1. Thermoplastic molding compounds containing
  - A. 5-95 parts by weight polycarbonate and/or polyester carbonate,
  - B. 0-50 parts by weight of a vinyl (co)polymer of one or at least two ethylenically unsaturated monomers,
  - C. 0.5-60 parts by weight graft polymer with a glass transition temperature <10°C obtainable by graft polymerization of at least 2 of the monomers chosen from chloroprene,

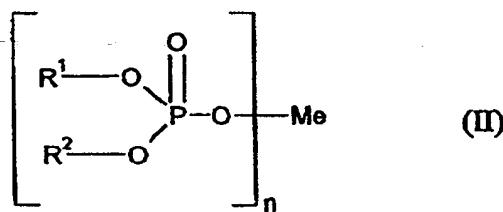
butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)acrylic acid esters with 1-18 C atoms in the alcohol component, and

D. 0.5-20 parts by weight phosphorus compound of formula (Ia) and/or (Ib)

/11



or formula (II)



in which

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$ , independent of one another, mean optionally halogenated  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  alkyl,  $\text{C}_5\text{-C}_6$  cycloalkyl in each case optionally substituted by halogen and/or  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  alkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  aryl or  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  aralkyl,

or

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  in the case of formula (II) form an alkyl chain, preferably with up to 6, especially 2 or 3 carbon atoms,

Me stands for a metal chosen from the first to third main groups and the VIII, 1B and 2B side groups of the periodic system,

and  $n$  is determined by the valency of the metal ion.

2. Molding compounds as in Claim 1 containing 10-90 parts by weight A, 0-30 parts by weight B, 1-40 parts by weight C and 1-19 parts by weight D.

3. Molding compounds as in Claim 1, containing as component B (co)polymers of one or at least 2 monomers chosen from the group consisting of styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, nucleus-substituted styrenes, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, N-substituted maleimides and (meth)acrylic acid esters with 1-18 C atoms in the alcohol component.

4. Molding compounds as in Claim 1, containing as component C graft polymers of C.1 5-95, preferably 30-80 parts by weight of a mixture of

C.1.1 50-99 parts by weight styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, styrenes substituted in the nucleus by halogen or methyl, methyl methacrylate or mixtures of these compounds and

C.1.2 1-50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds grafted onto

C.2 5-95 parts by weight polymer based on diene and/or alkyl acrylate with a glass transition temperature under -10°C.

5. Molding compounds as in Claim 4, where C.2 is polybutadiene, polyisobutenes, polyisoprenes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymer.

6. Molding compounds as in Claim 1, where in formulas (Ia), (Ib) and (II) Me stands for a metal from the 2nd and 3rd main group and the second side group.

7. Molding compounds as in Claim 6, where in formulas (Ia), (Ib) and (II) Me stands for Mg, Ca, Ba, Bor, Al or Zn.

8. Molding compounds as in Claim 1, where  $R^1$  and  $R^2$  stand for optionally halogenated

$C_1-C_{10}$  alkyl, cyclopentyl optionally substituted by halogen and/or  $C_1-C_4$  alkyl, cyclohexyl,

8. Molding compounds as in Claim 1, where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> stand for optionally halogenated C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, cyclopentyl optionally substituted by halogen and/or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, cyclohexyl, phenyl, naphthyl or phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

9. Molding compounds as in Claim 1, where the compounds as in component D have average particle diameters less than 10  $\mu\text{m}$ .

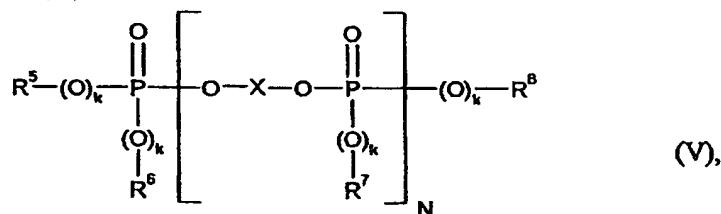
10. Molding compounds as in Claim 9, where the average particle diameter is <1  $\mu\text{m}$ .

11. Molding compounds as in Claim 9, where the average particle diameter is <300 nm.

12. Molding compounds as in Claim 1, containing additives selected from at least one of the groups consisting of inorganic reinforcing materials, flame retardants, fluorinated polyolefins, very finely divided inorganic compounds, lubricants, mold release agents, nucleation agents, antistatics, stabilizers, dyes and pigments.

13. Molding compounds as in Claim 12, containing as flame retardant inorganic, organic halogen compounds, inorganic hydroxides, oxides, antimonates, borates, molybdates, phosphorus compounds that are different from the compounds of formulas (Ia), (Ib) and (II), and/or siloxane compounds.

14. Molding compounds as in Claim 12, containing as flame retardant, phosphorus compounds of formula (V)



in which

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$ , independent of one another, each means optionally halogenated  $C_1$ - $C_8$  alkyl,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl optionally substituted by alkyl and/or halogen,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{12}$  aralkyl,

X stands for a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6-30 C atoms,

k stands for 0 or 1 and

N stands for values from 0-30.

15. Molding compounds as in Claim 1 containing very finely divided inorganic compounds of one or more of the metals of the 1st through 5th main groups and the 1st through 8th side groups of the periodic system with the elements oxygen, sulfur, boron, phosphorus, carbon, nitrogen, hydrogen and/or silicon.



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 01 050 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 69/00**

C 08 L 55/02  
C 08 K 5/521  
C 08 K 13/00  
C 09 K 21/12  
// C08L 25/06,25/16,  
33/20,33/12,35/00

⑯ Aktenzeichen: 198 01 050.8  
⑯ Anmeldetag: 14. 1. 98  
⑯ Offenlegungstag: 15. 7. 99

DE 198 01 050 A 1

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel,  
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Wittmann,  
Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE

PTO 2003-3386

S.T.I.C. Translations Branch

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Polycarbonat-ABS-Formmassen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphorverbindungen enthaltende Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine ausgezeichnete Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißverhalten und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

DE 198 01 050 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphorverbindungen enthaltende Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine ausgezeichnete Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißverhalten und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Metallsalze von organischen Monophosphorsäureestern oder Diphosphorsäuren sind bekannt. Sie werden bisher verwendet als Thermo- und UV-Stabilisatoren in halogenhaltigen Formmassen wie PVC (JP 010 792 44, JP 540 915 53, JP 580 277 34) oder in Polyamiden (JP 450 168 26 B4).

Polycarbonat-ABS-Blends sind eine bekannte Stoffklasse für Anwendungen im Automobilsektor und im Elektro-10 Elektronik-Bereich. Dabci hat sich die günstige Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit und guten mechanischen Werten beispielsweise in der Kerbschlagzähigkeit oder im Spannungsrißverhalten stets als Vorteil erwiesen. Sollte dennoch für bestimmte Teile die Kerbschlagzähigkeit oder die Spannungsrißbeständigkeit nicht ausreichend sein, so ist die übliche Vorgeschwicse eine Erhöhung des Kautschukgehaltes. Diese Maßnahme ist jedoch stets mit einer deutlichen Reduktion der Wärmeformbeständigkeit verbunden.

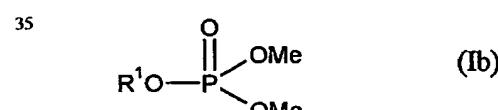
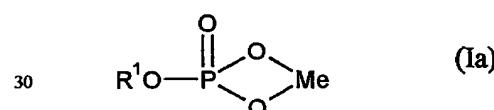
15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend

A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-Teile, insbesondere 50 bis 85 Gew.-Teile Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,

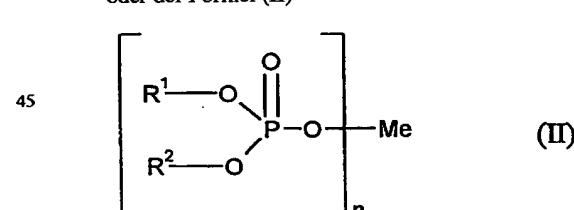
20 B. 0 bis 50, vorzugsweise bis 30, besonders bevorzugt bis 25 Gew.-Teile, eines Vinyl(co)polymerisates aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Ppropolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur <10°C erhältlich durch Ppropolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente, und

25 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (Ia) und/oder (Ib)



40 oder der Formel (II)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl bedeuten, oder

55 R¹ und R² im Falle der Formel (II) eine Alkyl-Kette, vorzugsweise mit bis zu 6, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und n durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird.

60

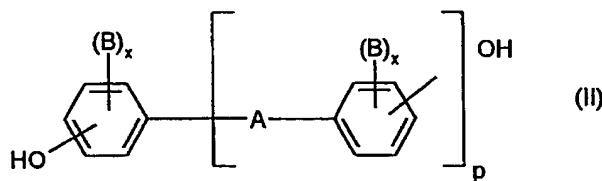
## Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

# DE 198 01 050 A 1

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



5

10

15

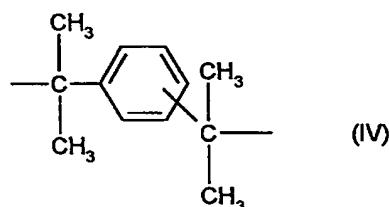
wobei

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyldien, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)

20

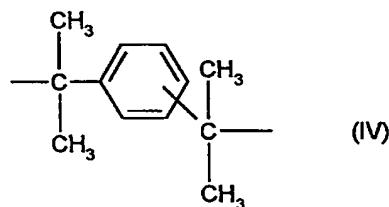
25

30



35

40



B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxylphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxylphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Decylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

50

55

65

# DE 198 01 050 A 1

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen 5 oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung 10 Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die 15 Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als 20 bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

30 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4-6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

35 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im

40 Polykondensat vorliegen.

45 Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenechlorid-Lösung bei 25°C). Die thermoplastischen aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder in beliebigen Gemischen eingesetzt werden.

## 50 Komponente B

Das thermoplastische Polymer B, das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Formmassen vorhanden ist, umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, (z. B. halogen- und/oder alkylkernsubstituiert) Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten. Besonders bevorzugt werden 2 bis 25 Gew.-Teile zugesetzt.

60 Bevorzugte Vinyl-(Co)polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-alkyl- und N-arylsubstituiertem Maleinimid (B.2).

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 65 Gew.-% der Monomeren B.2, vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die (Co)Polymerate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Besonders bevorzugte erfundungsgemäß Copolymerate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfundungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, enthalten.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel  $\bar{M}_n$ ) der erfundungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60.000 bis 200.000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

### Komponente C

Die erfundungsgemäß Komponente C stellt Ppropfpolymerate dar, welche auch als Gemisch in der Formmasse enthalten sein können. Diese umfassen Ppropfcopolymerate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerate, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzogene Ppropfpolymerate C umfassen Ppropfpolymerate aus:

#### C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C. 1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Ppropfpolymerate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern gepropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen- gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerate C sind z. B. ABS-Polymerate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Ppropfpolymerate C sind erhältlich durch Ppropfreaktion von

$\alpha$  10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerat C, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Ppropfaulage C.1 auf

$\beta$  30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerat C, eines Butadienpolymerats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf  $\beta$  Butadienresten als Ppropfgrundlage C.2, wobei vorzugsweise der Gelanteil der Ppropfgrundlage  $\beta$  mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Ppropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchengdurchmesser  $d_{50}$  des Ppropfpolymerats C.2 0,05 bis 2  $\mu$ m, vorzugsweise 0,1 bis 0,6  $\mu$ m beträgt.

(Meth)Acrylsäureester  $\alpha$  sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Die Ppropfgrundlage  $\beta$  kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf  $\beta$ , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Ppropfgrundlage  $\beta$  besteht aus reinem Polybutadien.

Der Ppropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepropften Ppropfmonomeren zur Ppropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972),

# DE 198 01 050 A 1

782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Ppropfpolymerisate aus

5       $\tau$ . 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $<-20^{\circ}\text{C}$  als  
Ppropfgrundlage C.2 und  
8. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten  
Monomeren als Ppropfmonomere C.1.

10     Die Acrylatkautschuke  $\tau$  der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gcw.-%, bezogen auf  $\tau$ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

15     Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20     Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

25     Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage  $\tau$ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage  $\tau$  zu beschränken.

30     Bevorzugt "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage  $\tau$  dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage  $\tau$  sind Emulsionspolymerisate, die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

35     Der Gehalt der Ppropfgrund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

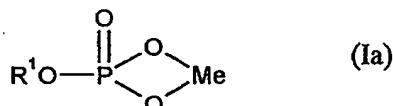
Die Ppropfpolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden. Als Katalysatoren können beispielsweise Ascorbinsäure und Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, verwendet werden.

40

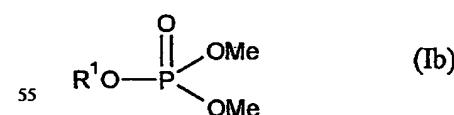
## Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Phosphorverbindungen Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (Ia) und (Ib),

45

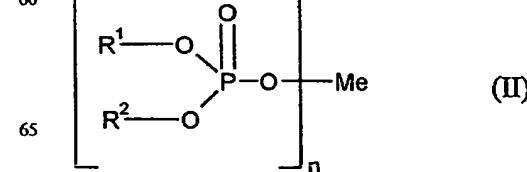


50



oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (II)

60



worin  $R^1$  und  $R^2$ ,  $M_e$  und  $n$  die zuvor beschriebene Bedeutung haben.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl (wie Benzyl).

$R^1$  und  $R^2$  stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

Geeignete Metalle stellen die 1. bis 3. Hauptgruppe sowie die Nebengruppe (VIII), IB und IIB des Periodensystems (nach Mendeleiew) dar, bevorzugt sind Metalle aus der 2 und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Metalle Mg, Ca, Ba, Bor, Al und Zn.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsvorfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Vorfahren, ausgehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).

Vorzugsweise werden bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Phosphorsäureester die anorganischen Reaktionskomponenten in feinstteiliger Form eingesetzt. Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind  $\leq 1 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $\leq 200 \text{ nm}$ .

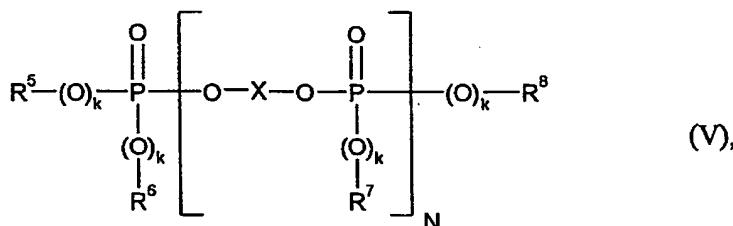
Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der erfundungsgemäßen Phosphorsäureester sind <10 µm, vorzugsweise <1 µm, besonders bevorzugt <300 nm.

Die thermoplastischen Formmassen können weiterhin anorganische Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung enthalten. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <20 µm, in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfundungsgemäß Formmassen können im allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, Flammenschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombischenuylether, Tetrabrombiphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybden-oxid, Ammonium-molybdat, Zinn-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen.

Als Flammenschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in EP-A 363 608, EP-A 345 522 oder EP-A 640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Solche Phosphor-Verbindungen sind beispielsweise Phosphor-Verbindungen der Formel (V)



in welcher

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl bedeuten.

Bevorzugt stehen  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl. Die aromatischen Gruppen  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (V) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

k in der Formel (V) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für 0 bzw. einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (V) enthalten vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (V) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

Monophosphorverbindungen der Formel (V) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (V) weisen durchschnittliche N- und O-Atome auf.

# DE 198 01 050 A 1

Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die Phosphorverbindungen gemäß Formel (V) sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655, EP-A 542 522) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

5 Ferner können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen feinstteilige anorganische Verbindungen enthalten, die sich günstig auf die Flammeschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen auswirken. Diese anorganischen Verbindungen umfassen Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe und der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe und der 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe und der 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silicium.

10 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

15 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WC, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH), ZrO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Eisenoxide, NaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Des Weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

20 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

25 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Solc, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Austrühen können aus Dispersionen, Solc oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

25 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammeschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Weiterhin können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluororgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 35 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

35 Bevorzugt fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

40 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 nm liegen.

45 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm<sup>3</sup>. Sie werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C eingesetzt.

50 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

55 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und dem fluorierten Polyolefin wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

60 Die wässrige Emulsion des Ppropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

65 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Ppropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat C zum fluorierten Polyolefin bei 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprührocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der

# DE 198 01 050 A 1

Firma DuPont als Teflon® R 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknatern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei das fluorierte Polyolefin vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß verwendet werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Computer, Drucker, Kamera oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

## Beispiele

### Komponente A (PC)

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5g/100 ml.

### Komponente B (SAN)

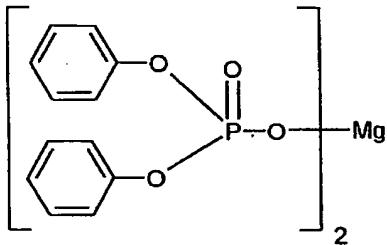
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

### Komponente C (ABS)

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser d<sub>50</sub> = 0,4 µm), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

### Komponente D

#### Magnesiumdiphenylphosphat



### PTFE

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß obengenannter Komponente in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat zum Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von d<sub>50</sub> = 0,28 µm.

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis -95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von MgSO<sub>4</sub> (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

# DE 198 01 050 A 1

## Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem 3 l-Innenkneter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

5 Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm<sup>3</sup>.

10 Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm, Massestemperatur 260°C untersucht. Als

10 Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 2,4 0/0) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

15

Tabelle 1

### Zusammensetzung und Ergebnisse

(Angaben in Gew.-Teilen)

20

Beispiel	1	2
Komponente		
A	67,0	67,0
B	10,0	10,0
C	7,5	7,5
PTFE koaguliert	3,5	3,5
D	10,0	12,0
a <sub>k</sub> Izod 260°C/RT (kJ/m <sup>2</sup> )	68z	73z
Vicat B 120 (°C)	128	133
ESC-Screening: 10 min/2,4 %	ohne Befund	

25

30

35

40

45

50

55

### Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

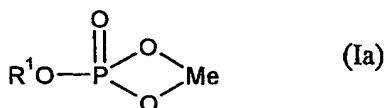
A. 5 bis 95 Gew.-Teile Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

B. 0 bis 50 Gew.-Teile eines Vinyl(co)polymerisates aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

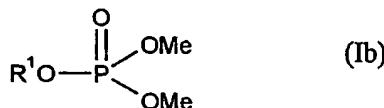
60 C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur <10°C erhältlich durch Ppropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente, und

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (Ia) und/oder (Ib)

65



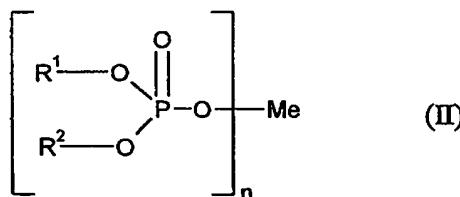
5



10

oder der Formel (II)

15



20

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl bedeuten, oder im Falle der Formel (II) R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam eine Alkyl-Kette bilden, Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und n durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird.

25

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile A., 0 bis 30 Gew.-Teile B., 1 bis 40 Gew.-Teile C. und 1 bis 19 Gew.-Teile D.

30

3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente B. (Co)Polymere von einem oder wenigstens 2 Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

35

4. Formmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend als Komponente C Pfpfropfpolymerisate aus

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen einer Mischung aus

40

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α-Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2 5 bis 95 Gew.-Teile Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

45

5. Formmassen gemäß Anspruch 4, wobei C.2 Polybutadien, Polyisobutene, Polyisoprene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisat ist.

6. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei in den Formeln (Ia), (Ib) und (II) Me für ein Metall aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe steht.

7. Formmassen gemäß Anspruch 6, wobei in den Formeln (Ia), (Ib) und (II) Me für Mg, Ca, Ba, Bor, Al oder Zn steht.

50

8. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphtyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl stehen.

55

9. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindungen gemäß Komponente D durchschnittliche Teilchendurchmesser von kleiner 10 µm aufweisen.

10. Formmassen gemäß Anspruch 9, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser <1 µm ist.

11. Formmassen gemäß Anspruch 10, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser <300 nm ist.

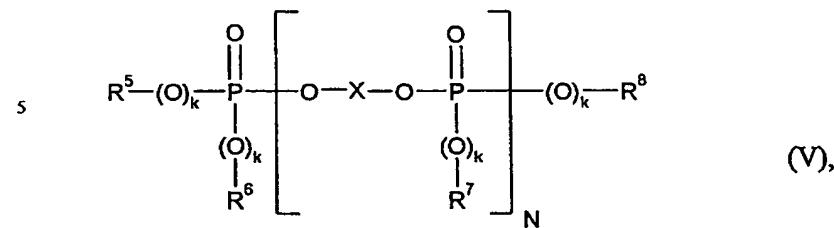
12. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der anorganischen Verstärkungsmaterialien, Flammenschutzmittel, fluorierte Polyolefine, feinstteiligen anorganischen Verbindungen, Gleit- Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

60

13. Formmassen gemäß Anspruch 12, enthaltend als Flammenschutzmittel anorganische, organische Halogenverbindungen, anorganische Hydroxide, Oxide, Antimonate, Borate, Molybdate, Phosphor-Verbindungen unterschiedlich von Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) und (II), und/oder Siloxan-Verbindungen.

14. Formmassen gemäß Anspruch 12 enthaltend als Flammenschutzmittel Phosphor-Verbindungen der Formel (V)

65



in welcher  
 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl bedeuten,  
 X für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

15 k für 0 oder 1 steht und  
 N für Werte von 0 bis 30 steht.

15. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend feinstteilige anorganische Verbindungen von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe und der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silicium.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65